

POLYAMIDE COMPOSITE

Patent number: JP4268375
Publication date: 1992-09-24
Inventor: UEISHI KENTARO
Applicant: FUJI XEROX CO LTD
Classification:
- international: C08L79/00; C08G73/00; C08L33/00; H01B1/12
- european:
Application number: JP19910050306 19910225
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP4268375

PURPOSE: To provide a conductive polyaniline composite which is moldable into any desired shape, is excellent in mechanical strengths and flexibility or in the resistance to abrasion, heat, and solvent, and can be mass-produced industrially.

CONSTITUTION: A water-sol. conductive polyaniline composite is prepd. by oxidatively polymerizing aniline or a deriv. thereof in the presence of a water-sol. acrylic monomer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268375

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 79/00	L Q Z	9285-4 J		
C 0 8 G 73/00	N T B	9285-4 J		
C 0 8 L 33/00	L J E	7242-4 J		
H 0 1 B 1/12	G	7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-50306

(22)出願日 平成3年(1991)2月25日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 上石 健太郎

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロ

ックス株式会社海老名事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 ポリアニリン複合物

(57)【要約】

【目的】 任意の形状に成形でき、機械的強度、柔軟性に優れ、或いは耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性に優れ、工業的に大量生産可能な導電性ポリアニリン複合物を提供する

【構成】 ポリアニリンが含有された水溶性かつ導電性のポリアニリン複合物であって、アニリンまたはその誘導体を、水溶性のアクリルモノマーの存在下で酸化重合することによって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニリンまたはその誘導体を、水溶性のアクリルモノマーの存在下で酸化重合することにより形成されたポリアニリン含有水溶性導電性ポリアニリン複合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアニリン複合物に関し、さらに詳しくは、プラスチック電池の電極材料、コンデンサー、電磁シールド材、静電吸着用フィルム、導電ペースト材、帯電防止材、表示素子、電子デバイス等において有用なポリアニリン複合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ドーパントをドーピングした導電性ポリアニリンは、電解重合の薄膜、フィルムあるいはシート状の形態で、電極材料その他、種々の用途に用いることが提案されている。例えば、特開昭59-98156号公報および特開昭62-164730号公報には、ポリマーアニオンをドーピングすることによってポリアニリンの性質を改善することが記載されている。この様な用途に用いるポリアニリン成形体を製造する方法としては、化学重合法を利用する方法、或いは電解酸化重合法を利用する方法等が知られている。

【0003】 化学重合法を利用する方法によれば、ポリアニリンは、塩酸水溶液中にアニリンを加え、それに酸化剤として、例えば、過硫酸アンモニウムを添加して合成される。化学重合法によって得られるポリアニリンは、水および有機溶剤に対して難溶性または不溶性であり、そして、アンモニア水等のアルカリ溶液で脱ドーピングすることによって、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶剤に可溶になる。このNMP溶液からは、膜厚5~100μmの自立性ポリアニリンフィルムを得ることができるが、形成されるフィルムは絶縁性であり、導電性を付与するためには、プロトン酸をドーピングすることが必要である。(例えば、「Polymer Preprints, Japan, 38(7), 2139, (1989) 参照)。また、この方法で形成されたポリアニリンフィルムは、機械的強度が劣り、一度成膜した後は、不溶性になるために加工性が劣り、また、環境の影響を受けやすいという問題がある。また、芳香環の置換基の種類によっては、フィルムが形成できない場合がある。

【0004】 一方、電解酸化重合法を利用する方法では、電解質水溶液にアニリンを溶解し、これに電極を陽極として浸漬し、電圧を印加することによって電極上にポリアニリンを析出させる。この方法では、導電性等の性能の優れたフィルム状重合体を得られるが、化学重合法に比べて、製造コストが高く、大量生産には適さない。また、電気量が小さい場合には薄膜が形成されるが、電気量が大きくなると、粉末が凝集した状態の析出物が生成し、電極から脱落してしまうため、厚膜を得る

ことが難しいという問題がある。

【0005】 上記の問題点を改善する目的で、溶解性の熱可塑性合成樹脂をバインダーとし、ポリアニリン粉末を分散させたポリアニリン複合物が提案されている(特開昭64-69662号公報)。このポリアニリン複合物は、機械的強度に関しては改善が見られるが、ポリアニリンの粉砕条件によってはポリアニリン粒子の分散状態が不均一になるため導電性にムラが生じやすいこと、耐溶剤性、耐熱性、耐摩耗性に劣り、また、導電性が劣るため導電性を高める必要があり、そのためには、ポリアニリンを多量にドーピングしたものを使用しなければならないこと等の問題を有している。

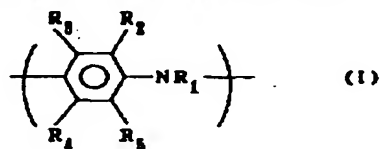
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記のような問題を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、任意の形状に成形でき、機械的強度、柔軟性に優れ、或いは耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性に優れた、工業的に大量生産可能な導電性ポリアニリン複合物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、検討の結果、アニリンまたはその誘導体の酸化重合に際して、水溶性のアクリルモノマーを共存させると、優れた特性を有する水溶性および導電性のポリアニリン複合物が得られることを見出し、本発明を完成した。本発明のポリアニリン複合物は、ポリアニリンが含有された水溶性かつ導電性のポリアニリン複合物であって、アニリンまたはその誘導体を、水溶性のアクリルモノマーの存在下で酸化重合して形成される。

【0008】 本発明のポリアニリン複合物は、ポリアニリンと水溶性のアクリルモノマーの重合体とが複合した形態で得られるものであって、含有されるポリアニリンは、アニリン又はその誘導体は、下記一般式(I)で示される単量体単位より構成されるものである。



(式中、R₁ ~ R₅ は、同一或いは異なっているとしてもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~20のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0009】 上記一般式(I)で示される単量体単位を構成するアニリン誘導体の具体例としては、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2,3-ジメトキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリン、2,6-ジメトキシアニリン、2-エトキシアニリン、2-エトキシ-3-メトキシアニリン、3-エトキシアニリン、2,3-ジエトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、3-

3

5-ジエトキシアニリン、2,6-ジエトキシアニリン、2-メトキシ-3-エトキシアニリン、2-エトキシ-5-メトキシアニリン、2,3,5-トリメトキシアニリン、2,3,6-トリメトキシアニリン、2,3,5,6-テトラメトキシアニリン、2,3,5,6-テトラエトキシアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2-メチル-3-メトキシアニリン、2,3,5,6-テトラメチルアニリン、2-メチル-5-メトキシアニリン、2,5-ジメチルアニリン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0010】本発明において、アニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合の際に併用して用いられる水溶性のアクリルモノマーとしては、アクリルアミド、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、酢酸ビニル、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-メチロールアクリルアミド、ナフチレンビスアクリルアミド、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0011】アニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合の際には、水溶性のアクリルモノマーとアニリンまたはアニリン誘導体とを、1:40~10:1の範囲の割合で使用するのが好ましいが、特に限定されるものではない。反応媒体としては、水または、THF、メタノール等の水混和性有機溶媒が用いられ、酸化重合は、この反応媒体中に酸化剤およびプロトン酸を含有させた酸化液中で行うことができる。すなわち、アニリンまたはアニリン誘導体および水溶性のアクリルモノマーを上記酸化液中に含有させ、常温で数時間攪拌することによって行うことができる。酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、塩化第2鉄等が使用でき、また、プロトン酸としては、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロリン酸等が使用できる。

【0012】形成されたポリアニリン複合体を含有する反応混合物は、そのまま、或いは濃縮して、基板上に流延或いは塗布することによって、フィルム化してもよい。しかしながら、形成されたポリアニリン複合体を反応混合物から単離する場合には、反応混合物をアルコール或いはアセトン等の有機溶媒に投入し、析出するポリアニリン複合体を濾別すればよい。さらに、精製する場合には、得られたポリアニリン複合体を水に溶解させた後、有機溶剤を用いて再沈澱させればよい。

【0013】本発明のポリアニリン複合物は、使用目的に応じて各種の形態の成形体として使用される。例えば、ポリアニリン複合物の水溶液を、金属、半導体、合成樹脂、セラミック、紙、繊維等、種々の固体の表面に塗布、吹き付け、浸漬等によって、表面コーティングを行い、次いで、有機溶剤を除去することによって、上記固体表面に導電性皮膜が形成された導電性物品を製造することができる。また、ポリアニリン複合物の水溶液

4

を、バッチ式又は連続的に流延し、乾燥して、所望の厚さの導電性フィルムを形成することができる。さらに、ポリアニリン複合物の水溶液を、ダイから押出すことによって、導電性繊維又はフィルム状物を形成することもできる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳記するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1

10 水200mlに12N塩酸10mlを入れ、アニリン4.65g及び2-ヒドロキシエチルメタクリル酸6.5gを溶解させた。過硫酸アンモニウム11.4gを水100mlに溶解した酸化剤溶液を用意した。これら2つの溶液を、氷水で5℃に冷却した後、混合し、数時間攪拌した。得られた黒緑色の溶液を、ロータリーエバポレータで濃縮した後、濃縮液をテフロン基板上に塗布し、塗布物を80℃で乾燥させて水分を除去しアニリンの酸化重合体フィルムを得た。このフィルムは、吸湿性を有し、一旦乾燥させても、空气中に放置すれば、吸湿し、水に溶解することが認められた。膜厚80μmのフィルムについて、4端子法により電導度を調べたところ、 $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。

【0015】実施例2

実施例1で用いた2-ヒドロキシエチルメタクリル酸の代わりに、アクリルアミド5.6を用い、また、アニリン3.7gを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い、黒緑色の反応液を得た。この反応液をロータリーエバポレータで濃縮し、これをエタノール中で再沈澱させた。得られたポリアニリン複合体5重量部に、水100重量部を加え、混合溶液を作成し、実施例1と同様な方法でフィルムを得た。膜厚60μmのフィルムの電導度は、 $3.4 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であった。

【0016】実施例3

実施例1で用いたアニリンの代わりに、2-プロピルアニリンを用いた以外は、実施例1と全く同様にして重合を行った。得られた反応液を濃縮し、テフロン基板上に塗布してフィルムを得た。膜厚77μmのフィルムの電導度は、 $4.3 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であった。

【0017】

40 【発明の効果】本発明のポリアニリン複合体は、上記の構成を有するから、導電性かつ水溶性である。また、ポリアニリンが水溶性アクリルモノマーの重合によって形成されたポリマーと複合された形態にあるので、ポリアニリンのみよりなる自己支持性フィルムに比べて、機械的強度、柔軟性、成形性に優れている。また、水溶性であるため、水溶液を用いて、フィルム或いはシート状物及びそれ以外の任意の形状のものを容易に得ることができ、また、工業的に大量生産が可能である。さらに、導電性であるから、プラスチック電池の電極材料、コンデンサー、電磁シールド材、静電吸着シート、導電性ペー

(4)

特開平4-268375

5

6

スト材、表示素子等、多岐の分野に適用することができ る。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**